

Preparação do Suporte $ZnAl_2O_4$ via Reação de Combustão e sua Caracterização

A. C. F. M. Costa^{1*}, D. A. Vieira¹, R. P. T. Lula¹, H. M. C. Andrade², E. C. Sousa², L. Gama¹, P. T.A. Santos¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

²Universidade Federal da Bahia, Departamento de Química, CEP 40170-290, Salvador - BA, Brasil

(Recebido em 11/09/2006; revisado em 19/09/2006; aceito em 24/10/2006)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Recentemente, suportes catalíticos metálicos ganharam maior evidência como alternativa para a redução de gases do tipo NO_x e CH_4 . O $ZnAl_2O_4$ possui estrutura cristalina do tipo espinélio normal cúbica com configuração AB_2O_4 e é uma importante classe de materiais cerâmicos que podem ser empregados na redução desses gases. As propriedades do $ZnAl_2O_4$ fazem dele um material atrativo como catalisador ou suporte catalítico para metais ativos substituindo assim alguns sistemas mais tradicionais como a γ -alumina. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar via reação de combustão o suporte catalítico $ZnAl_2O_4$ e caracterizá-lo morfológicamente e cataliticamente. A caracterização do pó foi obtida por adsorção de nitrogênio por BET, DRX, MEV, sedimentação, redução termo programada (RTP) e redução do óxido nítrico (NiO) com metano (CH_4).

Palavras-chave: Reação de combustão, catalisadores, redução de NO_x e CH_4 .

Abstract:

Recently, metallic catalytic supports introduce larger evidence as alternative for the gases reduction of the kind NO_x and CH_4 . $ZnAl_2O_4$ presented crystalline structure of the type normal cubic spinel with configuration AB_2O_4 and is an important class of ceramic materials that can be employed in the reduction of these gases. The properties of the $ZnAl_2O_4$ make this material as an attractive catalyst or catalytic support for active metals replacing thus some more traditional systems as γ -alumina. In this context, the aim of this work is to synthesize by combustion reaction the $ZnAl_2O_4$ catalytic support and to make the morphologically and catalytically characterization. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption by BET, scanning electron microscopic (SEM), sedimentation, thermo planed reduction (TPR) and reduction of the nitric oxide (NiO) with methane (CH_4).

Keywords: Combustion reaction, catalytic supports, NO_x and CH_4 reduction.

* E-mail do autor: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. F. M. Costa)

1. Introdução

Os compostos óxidos de nitrogênio, NO_x , resultante da reação do nitrogênio com o oxigênio do ar durante a queima de combustíveis, é um dos principais poluentes do ar causando muitos problemas como chuva ácida, corrosão devido à formação do ácido nítrico (HNO_3), além das consequências danosas à saúde.

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 . Estes pós encontram aplicações na cerâmica industrial devido a elevada performance e requinte. O aluminato de zinco é muito utilizado como catalisador, suporte catalítico [1, 2], e camadas ópticas [2, 3]. Esse material também é interessante como suporte de catalisadores bi-metálicos Pt-Sn usados na dehidrogenação de alcanos e isomerização de ciclohexanos [4, 5]. É também ativo na síntese do metanol e na seletiva redução do NO_x , especialmente com adição de cobre [3, 5-9]. Aguilar-Rios e colaboradores [8, 10] mostraram que a platina (Pt) suportada no espinélio ZnAl_2O_4 pode se difundir na estrutura do aluminato de zinco e esse fato pode corroborar em uma distinta interação metal-suporte da platina no aluminato de zinco. Devido essas características mencionadas, o ZnAl_2O_4 passou a ser um material atrativo para atuar como suporte ou até mesmo como catalisador, substituindo sistemas já conhecidos e tradicionais como a alfa-alumina [3, 7, 11].

O suporte ZnAl_2O_4 exerce um papel importante fornecendo a matriz de dispersão dos sítios ativos de paládio. Para que essa propriedade seja preservada é necessário obter pós com estruturas bem definidas e homogêneas. É importante também preparar catalisadores ativos, seletivos e estáveis para uma reação específica. No entanto, o ZnAl_2O_4 comercial para catálise tem desvantagens como sua baixa área superficial e baixo volume de poros [6].

Visando a obtenção de aluminatos de zinco com alta área superficial e com tamanho de poros controlados, vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados em escala de laboratório. Dentre os métodos utilizados, a síntese por reação de combustão vem se destacando como um método fácil, rápido e que leva a formação de pós com estrutura e composição desejadas. O método

de combustão é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. Por isso, o método de combustão é auto-sustentável após o início da reação. Outra característica importante é que a reação de combustão atinge temperaturas altas o suficiente para garantir a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases. Esses fatores são bastante positivos porque minimizam o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim, esse método é considerado simples, não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre partículas com tamanho em escala nanométricas [1, 7, 9].

Portanto, o objetivo desse trabalho é sintetizar o catalisador ZnAl_2O_4 por reação de combustão e obter sua caracterização estrutural, morfológica e catalítica para avaliar sua utilização na redução de poluentes gasosos do tipo NO_x emitidos por fontes estacionárias da indústria de petróleo.

2. Experimental

Neste estudo, o processo utilizado de síntese envolveu a combustão de uma mistura redutora contendo os íons metálicos desejados, reagentes oxidantes (nitratos) e combustível (uréia) como agente redutor. Os materiais utilizados para a mistura foram nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Para preparação do suporte ZnAl_2O_4 utilizou-se um recipiente becker do tipo pirex, uma placa de aquecimento a 480°C para ignição (combustão) e permanência na mufla pré-aquecida a 500°C por 10 minutos. A composição inicial da solução contendo os nitratos e a uréia foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes [1, 12, 13]. Carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3), ferro (+3) e zinco (+2) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de (-2) e a valência do nitrogênio foi considerada zero.

Foram preparados dois sistemas: Pd/ZnAl₂O₄ e Pd/ZnAl₂O₄/SO₄. O sistema sulfatado Pd/ZnAl₂O₄/SO₄ foi obtido por sulfatação do suporte com solução de sulfato de amônio 0,1M, seguido de lavagem e calcinação a 600°C. O suporte sulfatado e o suporte original (não sulfatado) foram então impregnados com soluções de cloreto de paládio, lavados para eliminação de cloretos residuais, secos a vácuo e finalmente calcinados a 550°C por 4h, sob fluxo de ar sintético. O sistema sulfatado recebeu o código EG-01, enquanto que o não-sulfatado recebeu o código EG-02.

A identificação da fase, determinação de tamanho de cristalito e parâmetro de rede foram realizados por difração de raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK α). O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento do pico de reflexão basal (d_{311}) usando a equação de Scherrer [4]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina do DICVOL9 for Windows, obtido pelo pacote de programas FullProff [14] usando a Lei de Vegard's [15] para mistura de cátions. A morfologia do pó foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS, modelo DSM 940. O tamanho de aglomerados obtido por meio das micrografias de MEV foi determinado usando um analisador de

imagem Mocha da Jadell fazendo a contagem de 50 aglomerados usando micrografias de aumentos diferentes. A distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas foi utilizada a técnica de distribuição granulométrica em uma fase líquida usando a equação de Stokes através do equipamento CILAS 1064-L. A determinação da área superficial específica e a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ foram realizados em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Os suportes foram testados na redução catalítica seletiva de NO com CH₄ em condições próximas às de fontes estacionárias: NO = 1000 ppm, CH₄ = 2000 ppm, O₂ = 5-10%, vazão total = 200mL.min⁻¹, GHSV = 140000 h⁻¹.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X do pó ZnAl₂O₄. Por meio do difratograma observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio ZnAl₂O₄ (JCPDF 05-0669). Foi observado também a presença de traços de segunda fase (ZnO) (JCPDF 36-1451) no sistema ZnAl₂O₄ estudado, a qual também foi observado por Chen [16] quando sintetizou o ZnAl₂O₄ pelo método hidrotérmico utilizando uma temperatura de 185°C.

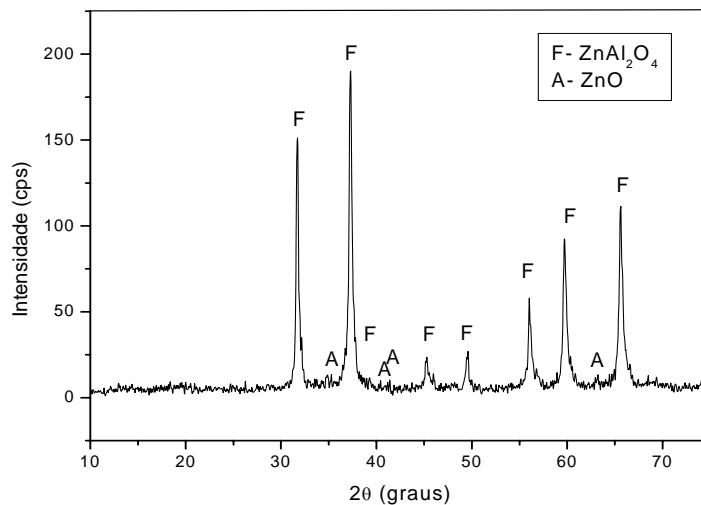


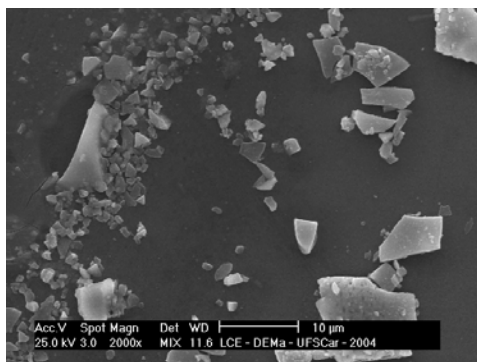
Figura 1 - Difratogramas de raios-X dos pós obtidos por reação de combustão.

O tamanho de cristalito obtido através da equação de Scherrer [4] para a fase majoritária do $ZnAl_2O_4$ foi de 23,48 nm comprovando a formação de cristais nanométricos. Esse resultado foi bastante superior ao obtido por Zawadski [11] que obteve tamanho de cristalito de 6 nm quando sintetizou o $ZnAl_2O_4$ através do método hidrotérmico a baixas temperaturas. Já utilizando o método precursor citrato convencional, Chen [17] obteve tamanho de cristalito de 50 nm utilizando temperaturas de queima de 600-700 e 900°C. O resultado de parâmetro de rede experimental foi 8,0862 Å, o qual foi semelhante ao teórico, Ficha JCPDF 05-0669 ($a = b = c = 8,0848$ Å, dando indícios da formação da fase desejada).

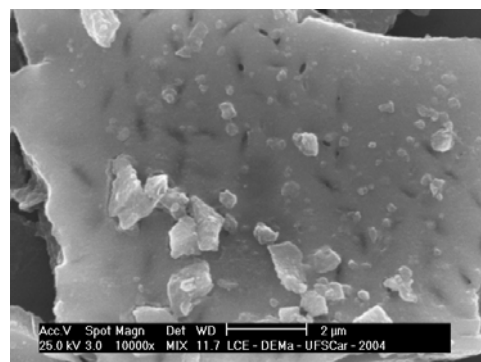
A Figura 2 apresenta a morfologia do pó obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do suporte catalítico $ZnAl_2O_4$. Por meio das micrografias observa-se que o sistema estudado é constituído por aglomerados moles de formato irregular na forma de placas e com uma distribuição larga de tamanho de aglomerados.

Apesar de na Figura 2c aparentar que a partícula sinterizadas, na micrografia 2b observa-se a formação de pequenos aglomerados adsorvidos na superfície de um aglomerado em torno de 10 μm e com aspecto poroso, o que caracteriza ser um aglomerado de fácil desaglomeração (constituído de forças secundárias de Van der Waals). Estes resultados podem ser atribuídos, principalmente, a temperatura de combustão da reação medida experimentalmente, cujo valor foi de 820° C, a qual permitiu a obtenção de partículas nanométricas aglomeradas e, devido ao excesso de expulsão de gases durante o processo de síntese que promove a formação de “buracos” entre as partículas, favorecendo aglomerados moles.

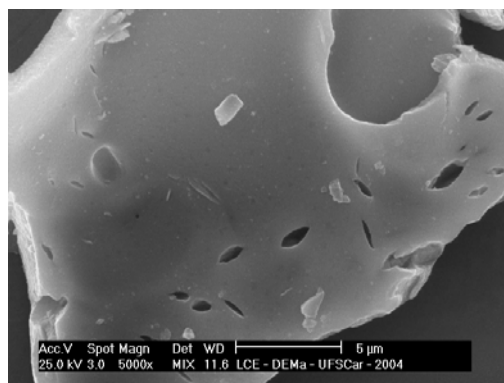
O histograma da Figura 3 foi obtido da contagem de 50 aglomerados obtidos de várias micrografias por MEV. Podemos observar uma distribuição larga onde podemos observar uma faixa estreita com elevada frequência em torno de 1 a 2 μm . O tamanho de aglomerados médio foi de 2,0 μm .



(a)



(b)



(c)

Figura 2 - Aspectos morfológicos do pó de $ZnAl_2O_4$ obtidos por reação de combustão. (a) (2000X), (b) (10000X), (c) (5000X).

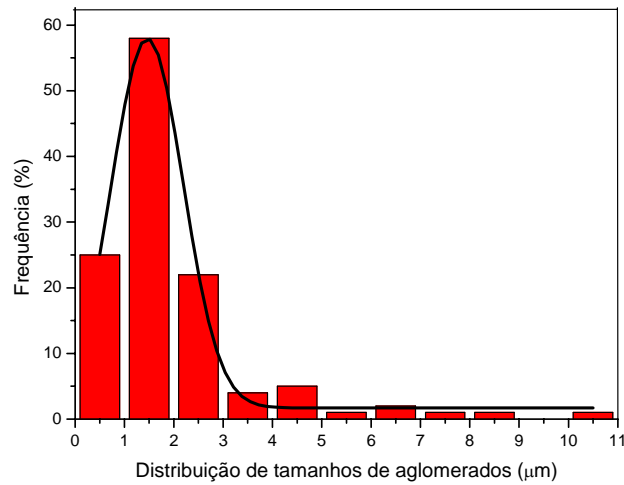


Figura 3 - Histograma resultante da distribuição de tamanho de grãos, calculados a partir das micrografias obtidas por MEV.

De acordo com a Figura 4, observa-se que a distribuição de tamanhos de aglomerado relativamente estreita. O valor de diâmetro

mediano $D(50)$ dos aglomerados foi de $2,4 \mu\text{m}$. Esse valor foi similar com o obtido por MEV ($2,0 \mu\text{m}$).

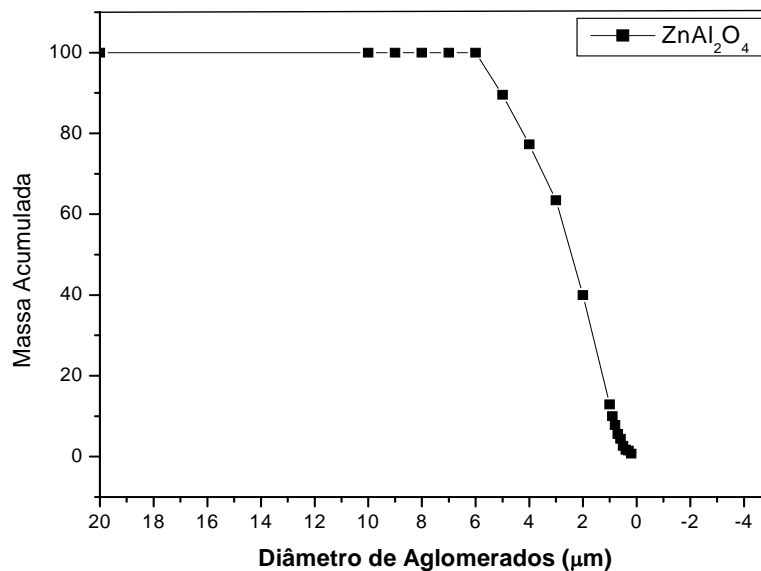


Figura 4 - Distribuição do tamanho aglomerados do ZnAl_2O_4 .

A Figura 5 (a) e (b) mostra os resultados da isoterma de adsorção/dessorção (Figura 5a) e da

distribuição de tamanho de poros (Figura 5b) obtidos de adsorção de nitrogênio por BET.

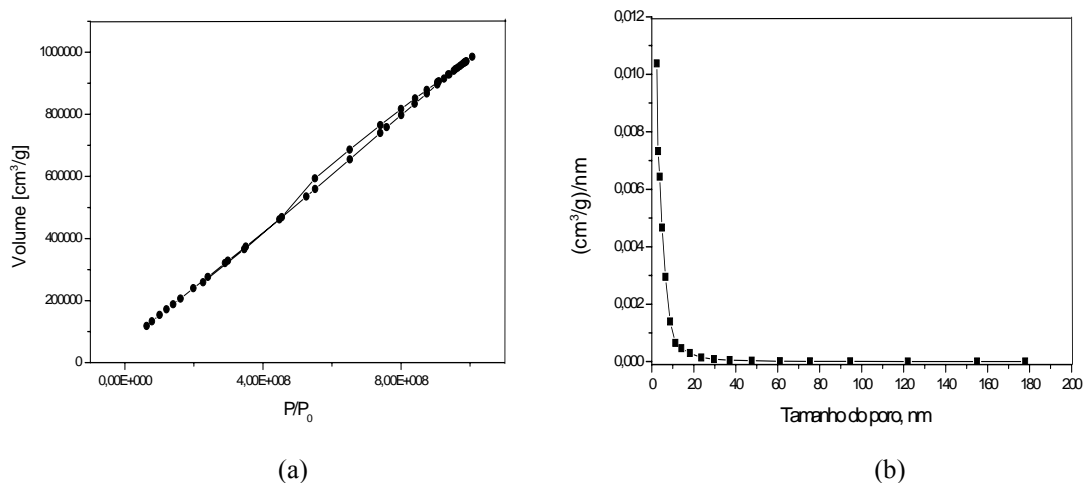


Figura 5 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção e (b) distribuição de tamanho de poros para $ZnAl_2O_4$.

Por meio da Figura 5 (a) podemos observar que a curva de adsorção/dessorção é compatível com o tipo V sugerida pela IUPAC [18] e por Aranovich e Donohue [19]. Este tipo de curva é típico de sistemas constituídos por mesoporos.

O tamanho médio dos poros (Figura 5 b) foi de 4 nm (40 Å). A mesoporosidade foi resultante da alta temperatura de chama de combustão (820°C) e liberação de gases que leva à formação de mesoporos em detrimento dos poros menores. A área específica, $S_{(BET)}$, calculada apresentou valor de $125,19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que equivale a um tamanho de partícula determinado de 10 nm. Zawadski [11] obteve área superficial de $85 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de poros entre 3,5 e 11 nm para o suporte de $ZnAl_2O_4$ obtido pela síntese hidrotérmica calcinado a temperatura de 873 K.

O valor de tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET foi aproximadamente duas vezes inferior ao tamanho de cristalito

determinado por difração de raios-X que foi de 23 nm. Isto é justificado pelo fato que pela adsorção de nitrogênio considera-se o pó como um todo, não levando em conta a fase secundária observada pela difração de raios-X. Porém, ambos os resultados são bons indicativos da característica nanométrica do pó.

A Figura 6 mostra os ensaios de TPR dos catalisadores $ZnAl_2O_4/Pd$ seguido de sulfatação (EG-01) e $ZnAl_2O_4/Pd$ sem sulfatação (EG-02), onde o suporte foi o $ZnAl_2O_4$. Podemos observar que o perfil de consumo de H_2 para o catalisador sulfatado (EG-01) mostrou que a redução se iniciou em 450°C e que houve um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 625°C. Na faixa de 450°C começou a ocorrer a redução do PdO com interações fracas com o suporte [20]. Nas temperaturas de 465°C e 580°C, se observam “ombros”, onde ocorrem reduções de duas espécies com interações $PdO-Al_2O_3$ e $PdO_2-Al_2O_3$

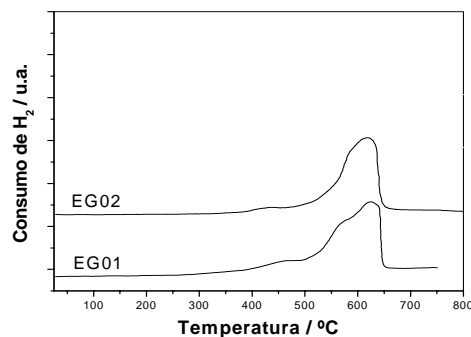


Figura 6 - Gráfico da redução termoprogramada do catalisador $ZnAl_2O_4$.

respectivamente. Em 625°C ocorre a redução da fase cuja interação com o suporte foi mais forte, sugerindo a presença de um aluminato de zinco estequiométrico [20]. Na faixa de 580° reduz-se a fase $\text{PdO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com interações menos intensas que a da anterior, mostrando que o paládio (Pd) se encontra em estado de oxidação +4 [21].

Para o catalisador sem sulfatação (EG-02), observa-se que a redução se inicia em 400°C e que ocorre um máximo de consumo de hidrogênio em torno de 610°C. Nesta temperatura, pode-se está reduzindo a fase $\text{PdO-Al}_2\text{O}_3$, com interação menos intensa com o suporte de ZnAl_2O_4 e com estrutura semelhante ao aluminato de zinco [22-24].

O suporte ZnAl_2O_4 é essencialmente inativo para a redução de NO com metano, mas exerce um papel importante por fornecer a matriz de dispersão dos sítios ativos de paládio, atuar no controle da função ácida e na combustão do metano. Por esta razão, a obtenção de suportes com estruturas bem definidas e homogêneas são

importantes para a preparação de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para uma reação específica. No presente estudo, partindo de um material nanoestruturado, o controle da acidez foi feito por sulfatação do suporte com solução de sulfato de amônio 0,1M, seguido de lavagem e calcinação a 600°C. O suporte sulfatado e o suporte original (não sulfatados) foram então impregnados com soluções de cloreto de paládio, lavados para eliminação de cloretos residuais, secos a vácuo e finalmente calcinados a 550°C por 4h, sob fluxo de ar sintético.

A atividade catalítica dos catalisadores obtidos, EG-01 (0,1%PdZnAl₂O₄-SO₄) e EG-02 (0,1%PdZnAl₂O₄), estão representadas nas Figuras 7 e 8.

Conforme esperado, os catalisadores produzidos apresentaram maior atividade para a combustão do metano do que para a redução do óxido nítrico devido à natureza da superfície do aluminato de zinco.

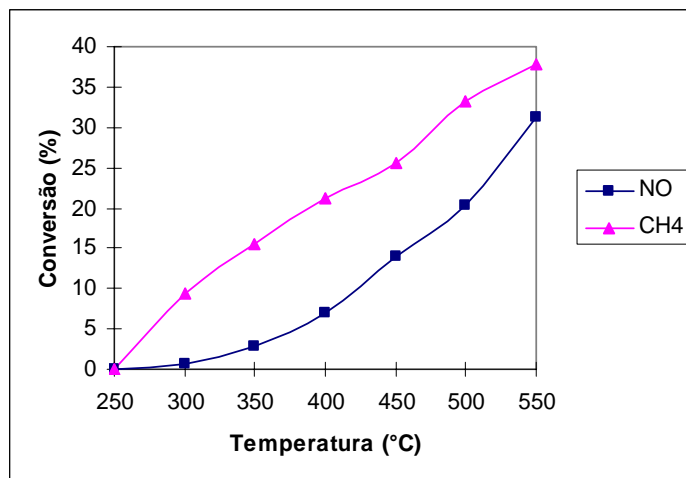


Figura 7 - EG-01 ($\text{Zn/Al}_2\text{O}_4/\text{SO}_4/\text{Pd}$) %Pd=0,1 (Suporte de ZnAl_2O_4 obtido pelo método de combustão).

A atmosfera fortemente oxidante em função da presença de oxigênio na carga (8%) também favoreceu a reação de combustão. A redução de NO só foi significativa a temperaturas superiores a 300°C, conforme esperado com base na termodinâmica de adsorção/dessorção de NO sobre superfícies ácidas. A redução de NO foi favorecida pela sulfatação do suporte, iniciando-se a cerca de 300°C sobre o catalisador EG-01 e a

cerca de 350°C sobre o catalisador EG-02. A conversão máxima de NO a N_2 de aproximadamente 30% obtida sobre o catalisador EG-01 (<25% sobre EG-02) é considerada baixa quando comparada aos padrões de atividade alcançados pelos catalisadores zeolíticos contendo paládio. Por outro lado, a combustão do metano alcança conversão máxima de aproximadamente 35% sobre os dois catalisadores.

Os resultados obtidos, embora não sejam muito promissores para a redução de NO com metano, sugerem que o suporte $ZnAl_2O_4$ poderá ser satisfatoriamente aproveitado em reações de

reforma, de desidrogenação ou outras reações de oxidação, na presença ou não de outras fases metálicas dispersas.

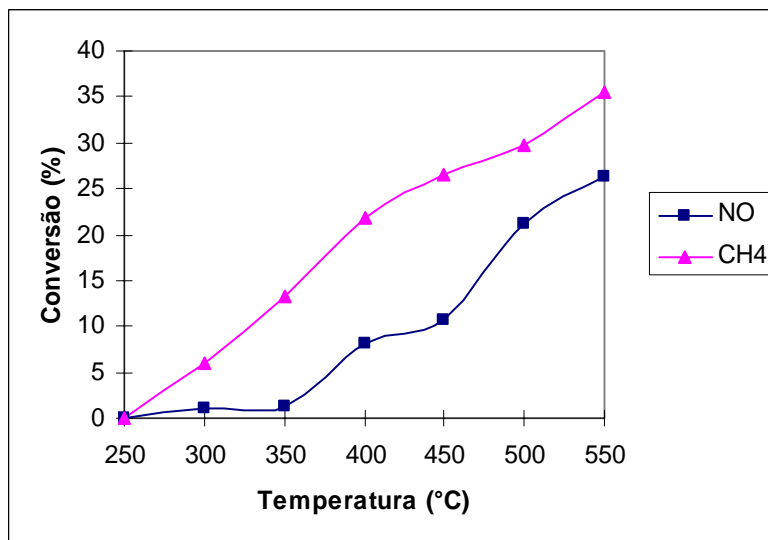


Figura 8 - EG-02($Zn/Al_2O_4/Pd$) %Pd=0,1 (Suporte de $ZnAl_2O_4$ obtido pelo método de combustão).

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que:

1. A obtenção da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio $ZnAl_2O_4$ foi conseguida através da reação por combustão.
2. As micrografias mostraram a formação de aglomerados densos de nanopartículas no sistema $ZnAl_2O_4$.
3. As faixas onde ocorreu a conversão do paládio foram: de 450°C com um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 625°C para a amostra EG-01 (com sulfatação) e de 400°C até um máximo de consumo de hidrogênio em torno de 610°C para o suporte EG-02 (sulfatado).
4. Os catalisadores EG-01 e EG-02 apresentaram uma melhor atividade catalítica para a combustão do metano (CH_4) alcançando uma conversão máxima de aproximadamente 35%.

O suporte $ZnAl_2O_4$ poderá ser utilizado em reações como reforma de desidrogenação ou

outras reações de oxidação, na presença ou não de outras fases metálicas dispersas.

Referências

- [1] Teixeira, A. C. S. C.; Giudici, R.; Chem. Eng. Sci. 1999, 54, 3609.
- [2] Yong, C. P.; Eun, S.; Hyun, K. R.; Industrial Engineering Research 1997, 37, 5083.
- [3] Phani, R., M. Passacantando, S. Santucci, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 66-71.
- [4] Klung, H., and L. Alexander, in "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, (1962), p. 491.
- [5] Wrzyszczyk J., M. Zawadzki, J. Trawczycki, H. Grabowska and W. Mista; Applied Catalysis A: General 210 (2001) 263-269.
- [6] D. A. Fumo, M. R. Morelli, A. M. Segadães, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 1243.
- [7] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, e R. H. G. A. Kiminami, J. Mater. Syn. Proc. (2002) 86-92.
- [8] Hetting, G. F., H. worl, H. H. Weiter, Z. Anorg, Allg. Chem. 283 (1956) 207.
- [9] Marion, M. C., E. Garbowski, M. Primet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 11 (1991) 1795.

- [10] Aguilar-Ríos, G. , M. A. Valenzuela, H. Armendariz, P. Salas and J. M. Domínguez, D. R. Acosta, I. Schifter; *Applied Catalysis A: General, Volume 90, Issue 1, 21 October 1992, Pages 25-34.*
- [11] Zawadzki M., Mista W., Kepinski L.; *Vacuum* 63 (2001) 291-296.
- [12] Allen C. Larson & Robert B. Von Dreele (2001). Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, EUA. Copyright, 1985-2001, The Regents of the University of California.
- [13] Costa, A. C. F. M.; Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [14] Louer, D., T. Roisnel, DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [15] Marsha J. Lambregts, Steve Frank, Application of Vegard's law to mixed cation solidates: a simple method for determining the stoichiometry, *Talanta*. 62 (2004) 627-630.
- [16] Chen Z., Shi E., Zheng Y., Li W., Wu N., Zhong W.; *Materials Letters* 56 (2002) 601-605.
- [17] Chen L., Sun X., Liu Y., Zhou K., Li Y.; *Journal of Alloys and compounds* 376 (2004) 257-261.
- [18] IUPAC, *Pure Appl.Chem.*, v. 57, p. 603, 1985.
- [19] Aranovich, G.; Donohue, *Journal of Colloid and Interface Science* 200, 273-290 1998.
- [20] Teixeira, A. C. S. C.; Giudici, R.; *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 3609.
- [21] Yong, C. P.; Eun, S.; Hyun, K. R.; *Industrial Engineering Research* 1997, 37, 5083.
- [22] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia: USA, 1994.
- [23] Costa, A. C. F. M.; Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [24] Cordero, R. L.; Agudo, A. L.; *Appl. Catal., A* 2000, 196, 293.